

**Production of 6-10C alkyl esters of (meth)acrylic acid comprises reaction in a reactor, distillation and separation of the organic phase, which is at least partially recycled to the reactor.**

**Patent number:** DE10036879  
**Publication date:** 2001-09-20  
**Inventor:** NESTLER GERHARD (DE); SCHROEDER JUERGEN (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C07C67/54; C07C67/00; (IPC1-7): C07C67/08; C07C67/54; C07C69/54  
- **European:** C07C67/54  
**Application number:** DE20001036879 20000728  
**Priority number(s):** DE20001036879 20000728

**Report a data error here**

**Abstract of DE10036879**

A process for the production of esters of (meth)acrylic acid comprises reaction of (meth)acrylic acid and 6-10C alkanols in a reaction zone, distillation of the mixture in a column and separation of the organic phase, which is at least partially recycled to the reaction zone. A process for the production of esters of (meth)acrylic acid comprises reaction of (meth)acrylic acid and 6-10C alkanols in a reaction zone comprising at least one reaction region in the presence of an acid esterification catalyst whereby the resulting byproduct water containing mixture is distilled over a column and the distillate is separated into an aqueous and organic phase and the organic phase is at least partially recycled to the reaction zone. The aqueous phase is essentially fully discharged and the organic phase is recycled in the reaction zone by the separating region of the column.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 100 36 879 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 07 C 67/08**  
C 07 C 67/54  
C 07 C 69/54

⑳ Aktenzeichen: 100 36 879.4  
㉑ Anmeldetag: 28. 7. 2000  
㉒ Offenlegungstag: 20. 9. 2001

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

㉓ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
㉔ Vertreter:  
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

㉕ Erfinder:  
Nestler, Gerhard, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE;  
Schröder, Jürgen, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

⑤ Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure

⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen in einer Reaktionszone aus einem oder mehreren Reaktionbereichen in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wobei bei man ein das entstehende Reaktionswasser enthaltendes Gemisch über eine Kolonne abdestilliert und das Destillat in eine wässrige und organische Phase auf trennt und die organische Phase wenigstens teilweise in die Reaktionszone zurückführt, und wobei man die wässrige Phase im Wesentlichen vollständig ausschleust und die organische Phase unter Umgehung der trennwirksamen Bereiche der Kolonne in die Reaktionszone zurückführt. Das Verfahren ermöglicht eine wirtschaftlich vorteilhafte Herstellung der Ester.

DE 100 36 879 A 1

DE 100 36 879 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen in einer Reaktionszone in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wobei man ein das entstehende Reaktionswasser enthaltendes Gemisch über eine Kolonne abdestilliert, das Destillat in eine wässrige und organische Phase auftrennt und die organische Phase zumindest teilweise in die Reaktionszone zurückführt.

Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus EP 795 536 A bekannt. Dabei wird die Veresterung in mindestens einem Reaktor unter solchen Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt, dass über eine auf den Reaktor aufgesetzte Rektifikationskolonne ein Gemisch abdestilliert wird, das im Wesentlichen das bei der Reaktion gebildete Wasser, Ausgangsalkohol und aus dem Ausgangsalkohol gebildete Olefine umfasst. Im Falle von mit Wasser nicht mischbaren Alkoholen wird das Destillat in eine organische und eine wässrige Phase aufgetrennt und die Hauptmenge der organischen Phase und ein Teil der wässrigen Phase werden zurückgeführt, indem sie auf den Kopf der Kolonne aufgegeben werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass sich besonders im mittleren Teil der Destillationskolonne zwei Flüssigkeitsphasen, nämlich eine wässrige und eine organische Phase, ausbilden. Dadurch kommt es in diesem Bereich der Kolonnen zur vermehrten Bildung von unerwünschten Polymerisaten. Die Bildung von Polymerisat wiederum hat die Verschmutzung der Apparaturen, das Verstopfen von Leitungen und Pumpen und die Belegung von Kolonnenböden und Wärmeaustauschflächen zur Folge. Die notwendige Reinigung der Anlagenteile ist ein aufwendiger, teuer und umweltbelastender Vorgang. Weiterhin wird die Verfügbarkeit der Anlage stark reduziert. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird dadurch erheblich beeinträchtigt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollen Polymerisationsvorgänge in der Kolonne und damit die dadurch erforderliche Reinigung der Anlage vermieden werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe dadurch gelöst wird, wenn man die wässrige Phase des Destillats im Wesentlichen vollständig aus dem Verfahren ausschleust und die organische Phase unter Umgehung des trennwirksamen Bereichs der Kolonne in die Reaktionszone zurückführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen in einer Reaktionszone in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, bei dem man ein das entstehende Reaktionswasser enthaltendes Gemisch über eine Kolonne abdestilliert und das Destillat in eine wässrige und organische Phase auftrennt und die organische Phase wenigstens teilweise in die Reaktionszone zurückführt, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass man die wässrige Phase im Wesentlichen vollständig ausschleust und die organische Phase unter Umgehung des trennwirksamen Bereichs der Kolonne in die Reaktionszone zurückführt.

Die Veresterung wird durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit einem C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanol in Gegenwart eines sauren Katalysators und im Allgemeinen eines Polymerisationsinhibitors bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Das molare Verhältnis Alkanol : (Meth)acrylsäure liegt im Allgemeinen

im Bereich von 1 : 0,8–1, 2.

Geeignete C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanole sind beispielsweise n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, Isooctanol, n-Nonanol, Isononanol und n-Decanol. Vorzugsweise werden 2-Ethylhexanol und 2-Propylheptanol eingesetzt.

Als saurer Veresterungskatalysator wird bevorzugt para-Toluolsulfonsäure eingesetzt. Andere brauchbare saure Veresterungskatalysatoren sind organische Sulfonsäuren, z. B. Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, und/oder Schwefelsäure. Auch entsprechende Mischungen können verwendet werden. Der Gehalt an Veresterungskatalysator in der Reaktionszone, bezogen auf das darin enthaltene Reaktionsgemisch, beträgt zweckmäßiger Weise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%.

Als Polymerisationsinhibitoren werden übliche Inhibitoren, die die spontane Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen verhindern oder verzögern, wie z. B. Phenothiazin, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, N-Oxylverbindungen, wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin bzw. Gemische davon 5 eingesetzt. Die Inhibitoren werden in der Regel in einer Menge von 100 bis 5000 ppm, bezogen auf das Reaktionsgemisch, verwendet. Sie können gegebenenfalls unter Zugabe von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen eingesetzt werden.

Die Veresterung wird in einer Reaktionszone durchgeführt, die aus einem oder mehreren Reaktionsbereichen besteht. Bei mehreren Reaktionsbereichen ist es vorteilhaft, diese zu kaskadieren, d. h. der flüssige Austragstrom eines Reaktionsbereiches bildet dabei den Zulauf des nachfolgenden Reaktionsbereiches. Für den Fall, dass es sich bei den einzelnen Reaktionsbereichen um voneinander getrennte Apparate handelt, ist deren Anzahl bevorzugt 2, 3 oder 4. Liegt mehr als ein Reaktionsbereich innerhalb ein und desselben Reaktors vor, z. B. durch den Einsatz von Trennblechen, so kann die Anzahl der Reaktionsbereiche auch > 4 sein.

Die Veresterung erfolgt in homogener flüssiger Phase und bei erhöhter Temperatur. Diese liegt im Allgemeinen im Bereich von 70 bis 180°C, insbesondere 80 bis 160°C. Bei Verwendung von mehreren Reaktionsbereichen beträgt die Temperatur im ersten Reaktionsbereich in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 130°C, und im letzten 100 bis 160°C, vorzugsweise 110 bis 140°C. Die Reaktionstemperatur wird vorzugsweise so eingestellt, dass sie längs der Kaskade ansteigt. Der Druck beträgt im Allgemeinen 100 mbar bis Atmosphärendruck, vorzugsweise 200 mbar bis 700 mbar. Vorteilhafterweise ist der Druck in allen Reaktionsbereichen gleich. Die Gesamtverweildauer der Reaktionen beträgt in der Regel 0,25 bis 15 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 5 Stunden. Vorzugsweise nimmt die Verweilzeit in aufeinanderfolgenden Reaktionsbereichen ab.

Die Böden des Reaktionsbereiches oder der Reaktionsbereiche (gebildetes Veresterungswasser, leichtsiedende Nebenprodukte und Alkanol) werden einer Kolonne, insbesondere deren unteren Bereich, zugeführt, um das gebildete Wasser abzutrennen. Dies erfolgt im Allgemeinen in Form eines Gemisches aus Wasser, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanol und dem C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alken, das durch Wasserabspaltung aus dem C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanol erhalten wird. Der flüssige Ablauf der Kolonne wird in den Reaktionsbereich, insbesondere den ersten Reaktionsbereich, zurückgeführt.

Als Kolonne verwendet man insbesondere Rektifikationskolonnen, in 1 denen Einbauten für den intensiven Kontakt zwischen Flüssigkeit und Dampf enthalten sind. Derartige Einbauten sind Böden, wie Glockenböden, Lochböden, insbesondere Dual-Flow-Böden, Schüttungen, Packungen oder dergleichen.

In der Regel werden sowohl die (Meth)acrylsäure als

auch der saure Veresterungskatalysator der Reaktionszone kontinuierlich direkt zugeführt. Das zu veresternde Ausgangsalkanol wird vorzugsweise der Reaktionszone über die auf diese aufgesetzte Kolonne zugeführt. Der Polymerisationsinhibitor wird der Reaktionszone entweder direkt und/oder über die aufgesetzte Kolonne zugeführt.

An die Kolonne schließt sich eine Kondensatoreinheit mit Phasentrenngerät zur Auftrennung des Azeotrops in eine organische Phase und eine Wasserphase an. Die im Phasentrenngerät (Abscheider) anfallende organische Phase enthält im Allgemeinen 80–95 Gew.-%  $C_6$ – $C_{10}$ -Alken, 3–7 Gew.-% Alkanol und 2–5 Gew.-% Zielester. Sie wird zumindest teilweise über separate Zuleitungen unter Umgehung des trennwirksamen Bereichs der Kolonne wieder der Reaktionszone zugeführt. Dies kann dadurch erfolgen, dass man die organische Phase direkt in die Reaktionszone zurückführt. Falls die Reaktionszone aus mehreren Reaktionsbereichen besteht, wird die organische Phase bei direkter Zurückführung vorzugsweise in den ersten Reaktionsbereich zurückgeführt. Alternativ kann die organische Phase einem in die Reaktionszone führenden Zulauf zugemischt werden, z. B. dem Eduktstrom aus (Meth)acrylsäure und saurem Veresterungskatalysator. Außerdem kann die organische Phase in den unteren Bereich der Kolonne (nicht trennwirksamer Bereich, der sich unterhalb der ersten Trennstufe befindet) eingeführt werden. Gewünschtenfalls wird ein Teil der organischen Phase (5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der organischen Phase) ausgeschleust. Die Wasserphase wird im Wesentlichen vollständig ausgeschleust.

Der Reaktionszone schließt sich die Trennzone an, in der aus dem Reaktionsgemisch der Estersynthese der Zielester in üblicher Weise gewonnen wird. Im Allgemeinen verwendet man zwei aufeinanderfolgende Rektifikationseinheiten aus Kolonne, Verdampfer und Kondensator. Dabei werden in der ersten Rektifikationskolonne destillativ der (Meth)acrylsäureester, unumgesetzte Edukte und leichtsiedende Nebenprodukte der Veresterung über Kopf abgetrennt und in den oberen Teil einer zweiten Rektifikationskolonne eingespeist. In dieser werden das Alkanol, die (Meth)acrylsäure und die leichtsiedenden Nebenprodukte über Kopf vom Zielester abgetrennt. Der Zielester wird bevorzugt als dampfförmiger Seitenstrom im unteren Teil der Kolonne gewonnen.

Druck und Temperatur in den Rektifikationskolonnen richten sich nach dem Zielester. Im Falle von Ethylhexylacrylat beträgt der Kopfdruck in der ersten Rektifikationskolonne 50 bis 400 mbar, vorzugsweise 60 bis 120 mbar. Die maximale Sumpftemperatur ist 180°C. Bei der zweiten Rektifikationskolonne beträgt der Kopfdruck ebenfalls 50 bis 400 mbar, vorzugsweise 60 bis 120 mbar. Die Sumpftemperatur in der Kolonne liegt im Allgemeinen im Bereich von  $\geq 140^\circ\text{C}$  bis 180°C.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 1 dargestellt und wird im Folgenden erläutert.

Die dargestellte Anlage umfaßt 3 Rektifikationskolonnen I, II und III. Die Veresterung findet in den beiden Reaktoren 5 und 6 statt, die über eine Leitung 7 hintereinander geschaltet sind und so eine Reaktionskaskade bilden. An den Reaktoren 5 und 6 sind Umlaufverdampfer 8 und 9 angeschlossen. Dem Reaktor 5 werden über eine Leitung 10 (Meth)acrylsäure und über eine Leitung 11 Katalysator über den Umlaufverdampfer 8 zugeführt. Das Alkanol wird über eine Leitung 12 auf den Kopf der Rektifikationskolonne III aufgegeben, deren unteres Ende über eine Leitung 13 mit dem Reaktor 5 verbunden ist. Weiterhin wird über eine Zuleitung 49 ein Polymerisationsinhibitor oder ein Gemisch mehrerer Inhibitoren den Rektifikationskolonnen I, II und

III über Kopf zugeführt. Der Kolonne III wird der Inhibitor vorzugsweise gemeinsam mit dem Alkanol über Leitung 12 zugeführt. Der bei der Veresterung in den Reaktoren 5 und 6 gebildete, das Reaktionswasser enthaltende Dampf wird über die Leitungen 3 und 14 der als Glockenbodenkolonne ausgebildeten Kolonne III zugeführt. Der Druck in der Kolonne wird durch eine Leitung 15, die zu einem Kondensator 16 führt, über eine zu einer Vakuumpumpe führende Leitung 41 eingestellt. Das im Kondensator 16 gebildete Kondensat wird im Abscheider 17 in eine obere organische Phase und eine untere Wasserphase aufgetrennt. Die organische Phase wird teilweise über Leitung 45 ausgeschleust. Der Rest der organischen Phase wird über eine Leitung 51 in die Reaktionszone zurückgeführt. Dabei besteht die Möglichkeit, die organische Phase direkt dem Reaktor 5 zuzuführen (Leitung 51 A). Alternativ kann die organische Phase der (Meth)acrylsäure oder dem Katalysator oder dem Gemisch davon vor oder nach dem Umlaufverdampfer 8 beigegeben werden, z. B. über Leitung 51 B. Eine dritte Variante stellt die Zuführung der organischen Phase in den unteren (nicht trennwirksamen) Teil der Rektifikationskolonne III dar (Leitung 51 C). Das anfallende Reaktionswasser wird durch die Leitung 46 abgeführt. Falls die Edukte mit Umgebungstemperatur zugeführt werden und da bei der Reaktion eine hohe Wassermenge gebildet wird, ist für die Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur ein hoher Wärmeeintrag in den ersten Reaktor 5 erforderlich. Dies wird durch den Einsatz eines außenliegenden Umlaufverdampfers 8 gewährleistet. Das aus dem Reaktor 5 über Leitung 7 ausgetragene Sumpfprodukt wird über einen weiteren Umlaufverdampfer 9 dem zweiten Reaktor 6 zugeführt. Der zweite Verdampfer 9 ist als Umlaufverdampfer ausgeführt, um trotz wesentlich geringeren Wärmeeintrags eine für die Durchmischung des Kesselinhalts ausreichende Umlaufmenge sicherzustellen. Das im Reaktor 6 entstehende Sumpfprodukt wird durch Leitung 21 ausgetragen. Der Reaktionsausstrag, der das Zielprodukt sowie alle leichter und höher siedenden Edukte und Nebenprodukte enthält, wird über Leitung 21 über einen weiteren Umlaufverdampfer 43 in den unteren Teil einer ersten Rektifikationskolonne I zur weiteren Auftrennung eingeleitet. Das Zielprodukt sowie alle leichter siedenden Edukte und Nebenprodukte werden über Kopf durch Leitung 23 abgeführt, am Kondensator 20 kondensiert und über Leitung 31 einer zweiten Rektifikationskolonne II zugeführt. Der in der Kolonne I anfallende Sumpf wird teilweise über die Leitung 52 dem Katalysator- und (Meth)acrylsäurestrom beigegeben. Der andere Teil des Sumpfes (20–50 Gew.-%) wird über eine Leitung 28 einer Destillationseinheit IV zugeführt. In der Destillationseinheit wird noch enthaltener Zielester abgedampft und der Rückstand thermisch in Edukte, Zielprodukt, Wasser und die als Nebenprodukt anfallenden Octene gespalten. Das Kopfprodukt wird über Leitung 25 abgezogen, verflüssigt und über Leitung 39 in den Sumpf der Rektifikationskolonne I zurückgeführt. Der verbleibende Rückstand wird durch Leitung 40 abgezogen und ausgeschleust. Aus dem der Rektifikationskolonne II durch Leitung 31 zugeführten Produkt werden die noch vorhandenen Edukte und leichter siedenden Nebenprodukte über Leitung 32 abgezogen und einem Kondensator 33 zugeführt. Das dabei anfallende Kondensat wird über Leitung 48 in den zweiten Reaktor 6 der Veresterungskaskade zurückgeführt. Der Sumpf der Kolonne II wird durch einen Umlaufverdampfer 44 beheizt. Der Zielester wird über Leitung 36 dampfförmig über eine (nicht abgebildete) Seitenkolonne, die vorzugsweise als Füllkörperkolonne ausgebildet ist und eine Trennleistung von 0,5–1 theoretischen Stufen aufweist, abgezogen und dem Kondensator 37 zugeführt. Das Reinprodukt wird durch Leitung 38

abgeführt. Über Leitung 53 wird ein Lagerstabilisator zugeführt.

Die im Sumpf der Destillationskolonne II verbleibenden schwer siedenden Rückstände werden über Leitung 22 in den Sumpf der Destillationskolonne I zurückgeführt.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel (Veresterung von 2-Ethylhexanol mit Acrylsäure) näher veranschaulicht.

#### Beispiel

Für die Veresterungsreaktion werden 2 Veresterungskessel 5 und 6 mit je 2 Litern Nutzvolumen eingesetzt, auf die eine Glasbodenkolonne (Rektifikationskolonne III) mit einem Durchmesser von 50 mm aufgesetzt war, die mit 20 Glockenböden sowie einem Kondensator 16 und Phasenabscheider 17 am Kolonnenkopf ausgestattet war. Der Betriebsdruck betrug 270 mbar. Zur Beheizung der Veresterungskessel wurden Umlaufverdampfer eingesetzt. Bei einer Verweilzeit von 4 Stunden wurde Acrylsäure (stabilisiert mit 500 ppm Phenothiazin) mit 2-Ethylhexanol (mit 100 ppm Phenothiazin versetzt) im stöchiometrischen Verhältnis unter Zugabe von 1,5 Gew.-% wässriger p-Toluolsulfonsäure, bezogen auf das Reaktionsgemisch unter kontinuierlicher und destillativer Abtrennung des gebildeten Reaktionswassers zu 2-Ethylhexylacrylat (EHA) umgesetzt. Die Temperatur im ersten Veresterungskessel 5 betrug 110 W, im zweiten Veresterungskessel 6 betrug die Temperatur 120°C. Im Austrag des ersten Reaktors 5 wurde eine Konzentration an EHA von 70 Gew.-% und im Austrag des zweiten Reaktors 6 von 84 Gew.-% erreicht.

Das in Kondensator 16 gebildete Kondensat wurde im Abscheider 17 in zwei flüssige Phasen aufgetrennt. Die Hauptmenge der abgetrennten organischen Phase (90 Gew.-%) wurde über Leitung 51 A teilweise wieder der Reaktionszone zugeführt. Der Rest wurde über die Leitung 45 aus dem Versuch ausgeschleust. Dabei enthielt der über Leitung 45 abgezogene Ausschleusstrom nur noch < 10% der Wertkomponenten, d. h. 2-Ethylhexanol und 2-Ethylhexylacrylat. Das in stöchiometrischen Mengen anfallende Veresterungswasser wurde über die Leitung 46 aus dem Versuch ausgeschleust.

Der Veresterungsastrag durch Leitung 21 wurde in einer mit Umlaufverdampfer und Wärmeüberträger ausgestatteten Rektifikationskolonne I mit 50 mm Durchmesser und 10 Dual-Flow-Böden von der Katalysatorsäure und den gebildeten Schwertsiedern befreit. Der Zulauf erfolgte unmittelbar in den Kolonnensumpf und die Kolonne I wurde als reine Verstärkungssäule betrieben (Rücklaufverhältnis 1 : 5). Bei einem Kopfdruck von 80 mbar konnte eine maximale Sumpftemperatur von 150°C eingehalten werden. 30 Gew.-% des Sumpfes der Rektifikationskolonne I wurden ausgeschleust, der Rest wurde in den ersten Reaktionsbereich zurückgeführt. Das schwertsiederfreie Kopfprodukt (entsprechend 95 Gew.-% des Zulaufs) wurde mit 150 ppm Phenothiazin stabilisiert und in einer mit 25 Dual-Flow-Böden ausgestatteten Rektifikationskolonne II von 50 mm Durchmesser bei einem Kopfdruck von 80 mbar und einer maximalen Sumpftemperatur von 140°C in eine die Edukte Acrylsäure und 2-Ethylhexanol, Leichtsieder sowie ca. 40 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat enthaltende Kopffraktion und das Reinprodukt aufgetrennt. Die mit 200 ppm Phenothiazin stabilisierte Kopffraktion (entsprechend 15 Gew.-% des Zulaufs) wurde in den zweiten Veresterungsreaktor 6 zurückgeführt. Das Reinprodukt wurde frei von Schwertsiedern und Prozessstabilisatoren dampfförmig über eine Seitenkolonne (Püllkörperkolonne; 5 mm Raschigringe, Füllhöhe 10 cm), die mit Endprodukt, das mit 10 bis 20 ppm

Hydrochinonmonomethylether stabilisiert war, beaufschlagt wurde, dem Kondensator 37 zugeführt und dort verflüssigt. Dabei wurde ein Produkt mit einem Gehalt von > 99,8 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat erhalten. Ausbeute 97%.

Nach einer Betriebsdauer von 4 Wochen konnte keine Polymerisatbildung in der Reaktionseinheit, bzw. in der Kolonne III beobachtet werden.

#### Vergleichsbeispiel

Es wurde das obige Beispiel wiederholt, wobei jedoch gemäß EP 795 536 A die organische Phase auf den Kopf der Rektifikationskolonne III zurückgeführt wurde. Bereits nach 6 Tagen mußte die Veresterung wegen Polymerisatbildung auf den Böden 5 bis 10 der Kolonne III beendet werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen in einer Reaktionszone aus einem oder mehreren Reaktionsbereichen in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wobei man ein das entstehende Reaktionswasser enthaltendes Gemisch über eine Kolonne abdestilliert und das Destillat in eine wässrige und organische Phase aufteilt und die organische Phase wenigstens teilweise in die Reaktionszone zurückführt, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrige Phase im Wesentlichen vollständig ausschleust und die organische Phase unter Umgehung des trennwirksamen Bereiches der Kolonne in die Reaktionszone zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Phase direkt in den Reaktionsbereich oder den ersten Reaktionsbereich zurückführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Phase durch Zumischen zu einem in den Reaktionsbereich oder den ersten Reaktionsbereich führenden Zulauf zurückführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Phase über den unteren, nicht trennwirksamen Bereich der Kolonne zurückführt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszone aus einer Kaskade von mindestens 2 hintereinander geschalteten Reaktionsbereichen gebildet ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur längs der Kaskade ansteigt und im ersten Reaktionsbereich 70 bis 150°C und im letzten Bereich 100 bis 160°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanol 2-Ethylhexanol oder 2-Propylheptanol verwendet.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als sauren Veresterungskatalysator p-Toluolsulfonsäure einsetzt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Produktgemisch in einer ersten Rektifikationskolonne in ein Kopfprodukt, das den C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester der (Meth)acrylsäure, unumgesetztes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanol, (Meth)acrylsäure und leichtsiedende Nebenprodukte enthält, und ein katalysatorhaltiges Sumpfprodukt auf-

getrennt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Kopfprodukt in einer zweiten Rektifikationskolonne aufgetrennt wird, wobei der  $C_6$ - $C_{10}$ -Alkanolester der (Meth)acrylsäure als Seitenstrom entnommen wird. 5

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

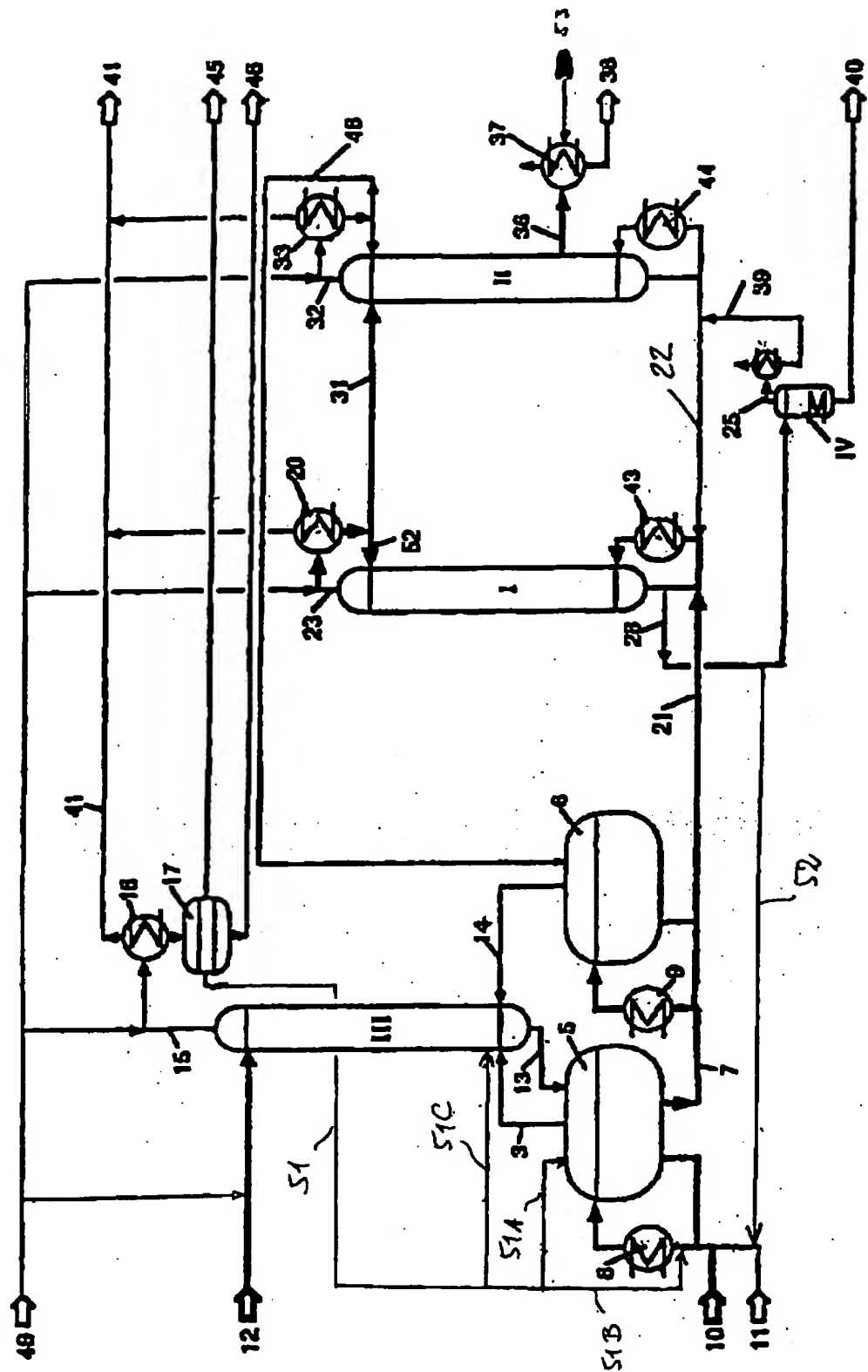
50

55

60

65

Fig. 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**